

Структура і властивості електронного спектру кристалів $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$

М. Онисько, О. Бовгира,
М. Коваленко, П. Якібчук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: oleh.bovyra@lnu.edu.ua*

В роботі проведено теоретичні першопринципні дослідження структурних та електронних властивостей сегнетоелектричних кристалів $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$. В межах теорії функціоналу густини, використовуючи метод BFGS проведено оптимізацію моделі структури кристалу, використовуючи різні наближення для опису обмінно-кореляційної взаємодії: GGA (PBE), GGA (PBEsol), GGA(WC) та HSE06. Для опису слабкої міжмолекулярної взаємодії враховано напівемпіричні попарні дисперсійні поправки для ван-дер-ваальсівської взаємодії (метод DFT+D) за схемами Грімма, Ткаченка і Шефлера і дисперсії багатьох частинок (MBD). Встановлений характер розподілу електронних станів вказує на непрямую природу краю фундаментального поглинання $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Для ідентифікації походження різних зон валентного комплексу проведено аналіз парціальних внесків окремих орбіталей в розподіли густини електронних станів. Проведено аналіз просторового розподілу зарядової густини $\rho(\mathbf{r})$.

Ключові слова: сегнетоелектрики, теорія функціоналу густини, заборонена зона, розподіл електронної густини.

1 Вступ

Останні десятиліття супроводжуються значними змінами і прогресом у галузі відновлюваної енергетики. Зокрема, сонячна енергетика займає все більш вагомую позицію у сфері використання джерел зеленої енергії. Однак досягнення більшої ефективності сонячних панелей, які базуються на стандартних напівпровідникових p - n -переходах, обмежено властивостями зонної структури самих напівпровідників [1]. Це вимагає пошуку нових, ефективних та стабільних матеріалів для перетворення сонячного випромінювання на електричну енергію. У цьому контексті, одним із об'єктів дослідження є сегнетоелектричні кристали із доменною структурою, яка забезпечує додатковий ступінь вільності в розділенні та транспортуванні зарядів, забезпечуючи ефективне розділення носіїв заряду та покращений фотовольтаїчний

відгук. Крім того, можливість зміни сегнетоелектричних властивостей через композиційні модифікації та зовнішні впливи надає можливості для оптимізації фотовольтаїчної ефективності та стабільності таких матеріалів. Дослідження кристалів, що виявляють такі властивості за кімнатної температури, виглядає дуже перспективним для практичних застосувань. Зокрема, це стосується сегнетоелектричного кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, який можна розглядати як потенційно перспективний фотовольтаїчний матеріал, оскільки його сегнетоелектрична фаза існує в дуже широкому діапазоні температур [2]. Дослідження структури кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ показало, що полярна вісь розташована близько до напрямку c і перпендикулярна до кристалографічної площини (001), всередині якої розташовані достатньо міцні водневі зв'язки $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ [3]. Кристал прозорий у видимому та у ближньому ультрафіолетовому діапазоні спектру, що свідчить про наявність досить широкої забороненої зони, що може бути використано для виготовлення прозорих фотоелектричних елементів, що перетворюють ультрафіолетове випромінювання в електричну енергію [4, 5]. Відомо також, що цей кристал має високу власну електропровідність, пов'язану з перенесенням протонів, що може суттєво впливати на інші фотовольтаїчні явища [6]. З огляду на вище сказане, дослідження сегнетоелектричного кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ є актуальною задачею. Проте, на сьогодні не існує теоретичних досліджень структурних і електронних властивостей кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, що дали б змогу краще зрозуміти властивості цього перспективного сегнетоелектрика. В цій роботі ми представляємо систематичні розрахунки, проведені в межах теорії функціоналу густини (DFT), структурних та електронних властивостей кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Сподіваємося, що отримані нами результати стануть корисними для подальших експериментальних та теоретичних досліджень.

2 Методика розрахунків

Першопринципні розрахунки в межах DFT, включаючи оптимізацію геометрії структури та зонно-енергетичні розрахунки, проведено в програмному пакеті CASTEP [7]. Ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [8] обрано для опису іонних потенціалів. Використання для розрахунків енергетичної структури ультрам'яких псевдопотенціалів зумовлює не лише краще узгодження отримуваних результатів з даними експерименту, але й для представлення цих псевдопотенціалів потрібно менший базис плоских хвиль, що приводить до скорочення часу комп'ютерних розрахунків. Для обмінно-кореляційного потенціалу використано наближення узагальнених градієнтів (GGA (PBE [9], PBEsol [10], WC [11]) та гібридні функціонали (B3LYP [12, 13], HSE06 [14]). Напівемпірична попарна дисперсійна поправка для ван-дер-ваальсівської взаємодії (DFT+D) була врахована за схемою Грімма (PBE-Grimme, B3LYP-Grimme) [15], Ткаченка і Шефлера (PBEsol-TS) [16] і дисперсії багатьох частинок (HSE06-MBD) [17] для слабкої міжмолекулярної взаємодії у кристалі $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$.

Для структурних моделей кристалу спочатку була проведена оптимізація геометрії, яка здійснювалась за ефективним алгоритмом Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) [18–21]. Симетричні обмеження не застосувались під час релаксації структури. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягну-

тою, коли величини сил, які діють на атоми ставали меншими $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$. З метою отримати мінімальне відхилення від експериментальних параметрів ґратки проведено підбір оптимального розміру сітки k -точок та значення граничної кінетичної енергії для плоских хвиль. Спочатку, при фіксованому значенні граничної кінетичної енергії, ми змінювали розмір сітки k -точок. Далі, отримавши відповідне значення сітки k -точок та зафіксувавши його, ми змінювали значення граничної кінетичної енергії, щоб отримати найбільш відповідне значення. Гранична кінетична енергія була встановлена на рівні $E_{\text{Г}} = \frac{1}{2} G_{\text{max}}^2 = 380 \text{ eV}$ для всіх розрахунків. Електронні стани першої зони Бріллюена, представлені за допомогою сітки $2 \times 2 \times 3$ k -точок, згенерованих за схемою Монкхорста–Пака.

3 Результати та їх обговорення

Кристал $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ належить до моноклінної сингонії й має просторову групу симетрії Pn з параметрами ґратки $a = 6,25 \text{ \AA}$, $b = 7,88 \text{ \AA}$ та $c = 5,43 \text{ \AA}$ [3, 22, 23]. На основі цих параметрів та координат атомів (Табл. 1), отриманих експериментально у роботі [24] побудовано модель структури кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Для отриманої моделі структури проведено оптимізацію геометричних параметрів, використовуючи різні наближення для обмінно-кореляційного потенціалу. В результаті оптимізації отримано рівноважні структури кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, зокрема в Табл. 1 представлено рівноважні відносні координати атомів, отримані з використанням наближення GGA(PBE–Grimme). Результати розрахунків подані в Табл. 2 показують, що використання методів GGA(PBE) і GGA(PBE–Grimme) призводять до завищення параметрів ґратки, тоді як методи GGA(PBEsol), GGA(PBEsol–TS), GGA(WC) та HSE06 занижують параметри ґратки. Слід відмітити, що використання наближення GGA(PBE–Grimme) та GGA(WC) дають результати, які добре узгоджуються з даними експерименту [22, 24], оскільки похибка становить менше 1 %. Оскільки метод GGA(WC) не має можливості врахування поправки на ван-дер-ваальсівську взаємодію, то порівняння структурних параметрів проведемо на прикладі використання наближення GGA(PBE–Grimme).

На Рис. 1 представлено елементарну комірку кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, яка містить дві формульні одиниці, при чому формульну одиницю можна розділити на такі частини: іони Li^+ , HSeO_3^- та молекулу H_2SeO_3 . Ці дві селенітові групи H_2SeO_3 та HSeO_3^- об'єднані за допомогою водневого зв'язку між атомами кисню з різних груп (Рис. 1). Міжатомні віддалі у двох селенітових групах мають приблизно однакові величини.

В структурі кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ кожен з іонів літію оточений шістьма атомами кисню, які розміщені у вершинах майже ідеального октаедру (Рис. 1). Розраховані з використанням наближення GGA(PBE–Grimme) значення довжини зв'язку $\text{Li}^+ - \text{O}$ варіюються в діапазоні $2,14 - 2,21 \text{ \AA}$ (Табл. 3). Отримані значення довжини зв'язків між атомами кисню та літію добре узгоджуються з даними експериментів [24–26]. Мінімальне та максимальне значення кутів між зв'язками $\text{O} - \text{Li} - \text{O}$ становлять $86,03$ і $93,14^\circ$, тоді як середнє значення кута – $89,9^\circ$. Максимальна різниця між кутами рівна $7,1^\circ$, а значення середньої різниці між кутами $\text{O} - \text{Li} - \text{O}$ – $3,6^\circ$. Отримані результати добре узгоджуються з даними експерименту [24, 25].

Табл. 1: Відносні координати атомів в кристалі $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$

Атом	Експериментальні дані [24]			GGA(PBE-Grimme)		
	x	y	z	x	y	z
Se(1)	0,23300	0,39507	0,08800	0,23254	0,39348	0,09184
Se(2)	0,76690	0,10074	0,91095	0,76702	0,10310	0,91099
O(1)	0,19252	0,22747	-0,13341	0,19675	0,22499	-0,12883
O(2)	0,79816	0,27366	1,10145	0,79798	0,27895	1,09622
O(3)	0,30176	0,29114	0,36189	0,30535	0,29524	0,37108
O(4)	0,70944	0,20193	0,61072	0,70936	0,19900	0,60208
O(5)	0,47888	0,47641	0,05452	0,48005	0,48034	0,05459
O(6)	0,51917	0,02447	0,91695	0,51893	0,02505	0,91887
Li	0,00241	0,24866	0,48066	0,0005	0,24537	0,47744
H(1)	0,32800	0,14685	-0,09938	0,33505	0,14325	-0,09583
H(2)	0,61997	0,38177	0,07074	0,61020	0,39059	0,07035
H(3)	0,55051	0,23084	0,52793	0,54824	0,23182	0,52221

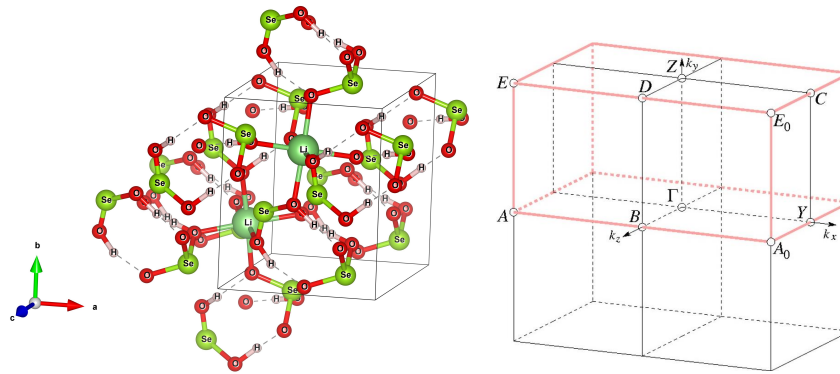


Рис. 1: Елементарна комірка кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (ліворуч) та зона Бріллюена (праворуч), точки якої розміщені вздовж k -векторів з координатами: $\Gamma(0,0,0)$, $B(0,0,1/2)$, $Y(1/2,0,0)$, $A(-1/2,0,1/2)$, $Z(0,1/2,0)$, $C(1/2,1/2,0)$, $D(0,1/2,1/2)$, $E(-1/2,1/2,1/2)$.

Обидва атоми селену, що присутні в елементарній комірці кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ мають схоже оточення в цій структурі. Кожен з них утворює ковалентний зв'язок з трьома атомами оксигену (див. Рис. 1) та формує піраміду, у вершині якої знаходяться атоми Se, а її основа сформована з атомів оксигену. Розрахунки отримані з використанням методу GGA (PBE-Grimme) показують, що між зв'язками $O-Se-O$ утворюються кути, мінімальний з яких становить $99,8^\circ$, а максимальний – $104,6^\circ$ (див. Табл. 3). Довжина цих зв'язків змінюється від $1,66$ до $1,79 \text{ \AA}$, що добре узгоджується з даними, отриманими експериментальним шляхом [24, 25], а також для іншого кристала з цієї групи $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ [27]. На довжину зв'язку між атомами селену та оксигену також впливає водневий зв'язок, який формується з атомом оксигену ($Se-O-H$).

Табл. 2: Рівноважні параметри ґратки кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$.

Метод	Параметри ґратки				
	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
Експеримент [24]	6,2554	7,8823	5,4339	105,325	258,404
GGA(PBE)	6,283	8,467	5,573	105,547	285,629
GGA(PBEsol)	6,158	7,916	5,475	106,435	256,008
GGA(WC)	6,162	7,940	5,491	106,501	257,586
HSE06	6,262	7,044	4,768	106,865	201,259
GGA(PBE-Grimme)	6,277	7,886	5,454	105,443	260,225
GGA(PBEsol-TS)	6,103	7,764	5,394	106,377	245,202

Окрім трьох ковалентно зв'язаних атомів кисню, атоми селену мають ще трьох дальніх сусідів, у вигляді атомів кисню на відстані від 2,88 до 3,25 Å (GGA(PBE-Grimme)). Ці шість атомів кисню, які розташовані біля кожного атома селену є вершинами спотвореного октаедра. Подібне октаедральне оточення для атома селену також було знайдено в структурах $\text{NaD}_3(\text{SeO}_3)_2$ [25], $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ [27] та H_2SeO_3 [28].

Після оптимізації структури кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ бачимо, що в селенітовій групі H_2SeO_3 є два одинарних і один подвійний зв'язок $\text{Se} - \text{O}$, тоді як у HSeO_3^- маємо протилежну ситуацію – лише один одинарний зв'язок $\text{Se} - \text{O}$ і два подвійні зв'язки. Одинарні зв'язки $\text{Se} - \text{O}$ в селенітових групах становлять 1,76 та 1,79 Å, а подвійні – 1,66 і 1,69 Å (Табл. 3). Атоми водню приєднані до тих атомів кисню, які створюють максимальну довжину зв'язку $\text{Se} - \text{O}$. Додатковою особливістю груп селеніту в цій структурі є те, що кут між зв'язками $\text{O} - \text{Se} - \text{O}$, що включає атоми кисню з приєднаними атомами гідрогену є набагато меншим, ніж кут між зв'язками $\text{O} - \text{Se} - \text{O}$, що включає атоми кисню без атомів гідрогену (Табл. 3).

Також в кристалі $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ наявні три майже лінійні водневі зв'язки (Рис. 1) $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$, кути між якими становлять 173,45°, 175,84°, 173,12° (GGA(PBE-Grimme)). Довжина цих водневих зв'язків, розраховані використовуючи це ж наближення, складає 2,51, 2,52 та 2,63 Å. Два з цих водневих зв'язки $\text{O}(1) - \text{H}(1) \cdots \text{O}(6)$ та $\text{O}(5) - \text{H}(2) \cdots \text{O}(2)$ є майже паралельні площині (001) і зв'язують дві групи SeO_3 . Ці дві групи за посередництва іона літію приєднані до третього водневого зв'язку $\text{O}(4) - \text{H}(3) \cdots \text{O}(3)$, утворюючи S-подібний ланцюг, який йде вздовж осі c (вектор спонтанної поляризації також йде вздовж осі c). Результати наших розрахунків добре узгоджуються з даними експерименту [24, 25].

Після оптимізації геометрії структури було проведено дослідження електронного спектру кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, використовуючи різні наближення для обмінно-кореляційного потенціалу. На Рис. 2 представлено розраховані зонно-енергетичні спектри вздовж високосиметричних ліній першої зони Бріллюена (Рис. 1). Загалом бачимо, що обидві зони: вершина валентної зони та дно зони провідності, між якими утворюється заборонена зона, відзначаються відносно слабкою дисперсією в k -просторі. Винятком тут є лінії, спрямовані до точок Γ та A зони Бріллюена.

Вершина валентної зони, з якою ми зіставляємо енергетичну позначку 0 eV, локалізована не у центрі зони Бріллюена (точці $\Gamma(0, 0, 0)$), а у точці $A(-0,5, 0, 0,5)$,

Табл. 3: Значення міжатомних відстаней (d , Å) та кутів між зв'язками ($^\circ$) в кристалі $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, розраховані з використанням наближення GGA(PBE-Grimme).

Зв'язок	d (Å)	Кут між зв'язками	$^\circ$
Li(1)–O(1)	2,179	O(1)–Se(1)–O(3)	103,17
Li(1)–O(2)	2,144	O(1)–Se(1)–O(5)	99,81
Li(1)–O(3)	2,181	O(3)–Se(1)–O(5)	104,59
Li(1)–O(4)	2,142	O(2)–Se(2)–O(4)	100,21
Li(1)–O(5)	2,213	O(2)–Se(2)–O(6)	104,09
Li(1)–O(6)	2,164	O(4)–Se(2)–O(6)	102,78
Se(1)–O(1)	1,766	O(1)–Li(1)–O(3)	88,16
Se(1)–O(3)	1,661	O(1)–Li(1)–O(4)	88,95
Se(1)–O(5)	1,759	O(1)–Li(1)–O(5)	86,03
Se(1)–O(2)	2,880	O(1)–Li(1)–O(6)	91,94
Se(1)–O(4)	3,223	O(2)–Li(1)–O(3)	93,14
Se(1)–O(6)	2,977	O(2)–Li(1)–O(4)	89,70
Se(1)–Li(1)	3,090	O(2)–Li(1)–O(5)	90,85
Se(2)–O(2)	1,696	O(2)–Li(1)–O(6)	91,15
Se(2)–O(4)	1,793	O(3)–Li(1)–O(5)	88,44
Se(2)–O(6)	1,686	O(3)–Li(1)–O(6)	92,97
Se(2)–O(1)	2,926	O(4)–Li(1)–O(5)	90,59
Se(2)–O(5)	2,977	O(4)–Li(1)–O(6)	87,70
O(1)–H(1)...O(6)	2,523	O(1)–H(1)–O(6)	173,45
O(5)–H(2)...O(2)	2,513	O(5)–H(2)–O(2)	175,84
O(4)–H(3)...O(3)	2,626	O(4)–H(3)–O(3)	173,12

тоді як дно зони провідності у точці E $(-0,5, 0,5, 0,5)$, що вказує на непрямозонний характер краю фундаментального поглинання цієї сполуки.

Табл. 4: Ширина забороненої зони E_g (eV) кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, розрахована із використанням різних апроксимацій для обмінно-кореляційного функціоналу.

Наближення	E_g , eV	Наближення	E_g , eV
GGA(PBE)	4,40	GGA(PBE-Grimme)	4,39
GGA(PBEsol)	4,38	GGA(PBEsol-TS)	4,42
B3LYP	6,17	B3LYP-Grimme	5,81
HSE06	5,99	HSE06-MBD	5,77

Ширина забороненої зони для кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ складає від 4,38 eV до 4,42 eV із використанням апроксимацій GGA для обмінно-кореляційного потенціалу та від 5,77 eV (наближення HSE06-MBD) до 6,17 eV (B3LYP) (Табл. 4). Відомо, що використання наближень GGA для розрахунку електронної структури занижує значення ширини забороненої зони у різних напівпровідникових та діелектричних кристалічних матеріалах досягаючи похибки до 30 %, а використання більш ресурсозатратного гібридного наближення B3LYP завищує значення E_g (до 10 %).

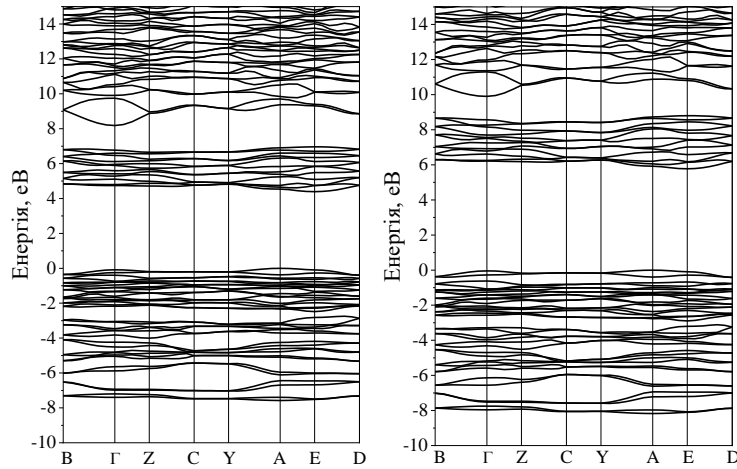


Рис. 2: Зонно-енергетичні діаграми кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, розраховані двома методами: GGA(PBE-Grimme) (ліворуч) і HSE06-MBD (праворуч).

Гібридний потенціал HSE06 відомий своєю точністю розрахунку електронного спектра (незначно завищує значення E_g), тому можна припустити, що фундаментальне значення ширини забороненої зони кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ за 0 K знаходиться в околі значення 5,7 eV (експериментальна оцінка оптичної ширини забороненої зони за кімнатної температури становить 5,12 eV [29]).

Виходячи з зонно-енергетичної діаграми, було розраховано функцію густини електронних станів $N(E)$ для кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (рис. 3). Розраховані контури густини станів $N(E)$ підлягали Гаусовому розширенню (0,2 eV), що проводиться для врахування експериментального розділення та ефектів часу життя електронів.

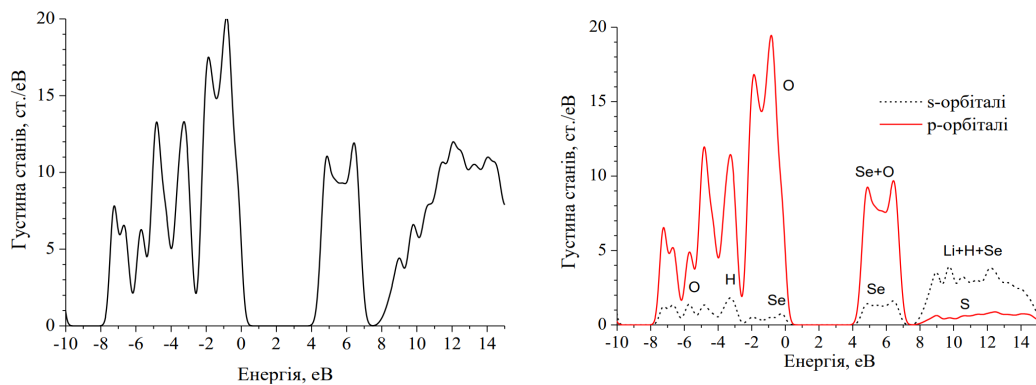


Рис. 3: Повна густина електронних станів (ліворуч) та парціальна густина електронних станів (праворуч) кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$.

Аналіз парціальних внесків (Рис. 3) в електронну густину дозволив ідентифікувати походження різних зон валентного комплексу та зони провідності. Енергетичні стани, які формують вершину валентного комплексу формуються p -орбітальними іонів оксигену гібридизованими із $s-p$ -орбітальними іонів Se, а стани дна зони провідності пов'язані із sp -орбітальними іонів Se, гібридизованими із p -орбітальними іонів оксигену.

Наступним етапом роботи була візуалізація просторового розподілу зарядової густини $\rho(\mathbf{r})$, оскільки, умови збереження норми та збіг реальних атомних і псевдохвильових хвильових функцій за межами остова дають змогу отримувати точні дані про розподіл електронної густини у випадку систем з багатьма валентними електронами. Аналіз розподілів $\rho(\mathbf{r})$ є одним з найбільш інформативних методів для з'ясування характеру хімічного зв'язку та пояснення оптичних і механічних властивостей кристалів, оскільки дає змогу відслідкувати генетику та топологію формування між іонного зв'язування. Традиційно розподіли зарядової густини зображають у вигляді карт розподілу заряду для найхарактерніших площин в елементарній комірці.

Розподіл електронної густини розраховано виходячи з отриманих за результатами зонно-енергетичних обчислень хвильових функцій валентних станів $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{e}{\Omega} \sum_n \int_{\text{ЗБ}}^{N_{vb}} |\psi_{n\mathbf{k}}|^2 d\mathbf{k} \quad (1)$$

де Ω – об'єм зони Бріллюена, а $N_{vb} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} N_{\alpha}$ – загальна кількість валентних зон.

Для безпосередніх розрахунків густини заряду $\rho(\mathbf{r})$ був використаний самоузгоджений псевдопотенціал із зонно-енергетичного розрахунку.

На рис. 4 показано результати обчислення повної зарядової густини за даними самоузгодженого псевдопотенціального розрахунку. Переріз зроблено у площинах (001), (010), (100). Структура кристалів $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ складається із іонів SeO_3^{2-} з'єднаних між собою системою водневих зв'язків $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$ і катіонами літію. Із Рис. 4 бачимо, що водневі зв'язки є досить сильними, і, крім того, вони майже паралельні площині c , перпендикулярно до якої є полярний напрямок. Наявність сильних $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$ зв'язків перпендикулярних до полярного напрямку також спостерігається, наприклад, у структурі калію дигідрофосфату KH_2PO_4 [30].

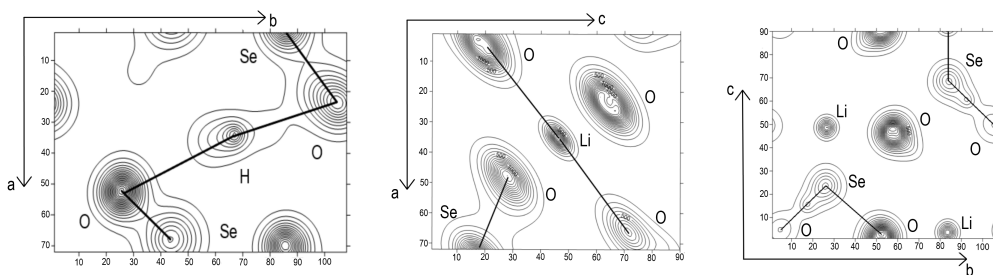


Рис. 4: Переріз розподілу електронної густини кристала $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ в різних площинах: (001) – ліворуч, (010) – по центру та (100) – праворуч.

Висновки

На основі самоузгодженого розрахунку методом псевдопотенціалу визначено рівноважні параметри структури, зонно-енергетичні діаграми та розподіли густини електронних станів кристалів $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Для проведення першопринципних досліджень структури та електронного спектра $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ використано різні апроксимації для опису потенціалу електрон-електронної взаємодії (GGA (PBE, PBEsol, WC), HSE06, B3LYP). Для врахування слабкої міжмолекулярної взаємодії використано поправку на ван-дер-ваальсівську взаємодію. Результати розрахунків параметрів ґратки показали, що найкраще узгодження з даними експерименту отримано при використанні наближень GGA(PBE–Grimme) та GGA(WC).

Характер розподілу електронних станів для енергетичних зон, що формують заборонену зону, вказує на непряму природу краю фундаментального поглинання $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Вершина валентної зони, локалізована у точці A $(-0,5, 0, 0,5)$, тоді як дно зони провідності у точці E $(-0,5, 0,5, 0,5)$ зони Бріллюена. Аналіз значень ширини забороненої зони, отриманих з використанням різних наближень показав, що значення E_g знаходиться в околі 5,7 eV за температури 0 K.

На основі зонно-енергетичних розрахунків проведено аналіз парціальної густини станів та встановлено, що енергетичні стани, які формують вершину валентного комплексу формуються p -орбіталями іонів оксигену гібридизованими із s - p орбіталями Se, а стани дна зони провідності пов'язані із sp -орбіталями Se, гібридизованими із p -орбіталями оксигену.

Робота виконана в рамках проекту НФДУ 2020.02/0130 «Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні, фотовольтаїчні і сцинтиляційні матеріали» (№ 0120U104913).

-
1. Shockley W. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H. J. Queisser // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32. – P. 510–519. doi: 10.1063/1.1736034.
 2. Pepinsky R. New Room-Temperature Ferroelectric $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ / R. Pepinsky, K. Vedam // Phys. Rev. – 1959. – Vol. 114. – P. 1217–1218. doi: 10.1103/PhysRev.114.1217.
 3. Vedam K. Crystal Structure of Ferroelectric $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ / K. Vedam, Y. Okaya, R. Pepinsky // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 119. – P. 1252–1255. doi: 10.1103/PhysRev.119.1252.
 4. Yang X. Transparent ultraviolet photovoltaic cells / X. Yang, C.-X. Shan, Y.-J. Lu, X.-H. Xie, B.-H. Li, S.-P. Wang, M.-M. Jiang, D.-Z. Shen // Optics Letters. – 2016. – Vol. 41. – P. 685–688. doi: 10.1364/OL.41.000685.
 5. Oli A. V. Near-ultraviolet indoor black light-harvesting perovskite solar cells / A. V. Oli, Z. Li, Y. Chen, A. Ivaturi // ACS Appl. Energy Mater. – 2022. – Vol. 5. – P. 14669–14679. doi: 10.1021/acsaem.2c01560.
 6. Lee K.-S. Surface transformation of ferroelectric $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ and topochemical nature / K.-S. Lee, J. S. Kim, Y. S. Yu // J. Korean Phys. Soc. – 2003. – Vol. 42. – P. S1030–S1033.

7. Clark S. J. First principles methods using CASTEP / S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2005. – Vol. 220. – P. 567–570. doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.
8. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B*. – 1990. – Vol. 41. – P. 7892. doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
9. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
10. Perdew J. P. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100. – P. 136406. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
11. Wu Z. More accurate generalized gradient approximation for solids / Z. Wu, R. E. Cohen // *Phys. Rev. B* – 2006. – Vol. 73. – P. 235116. doi: 10.1103/PhysRevB.73.235116.
12. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98. – P. 5648. doi: 10.1063/1.464913.
13. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B* – 1988. – Vol. 37. – P. 785. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
14. Heyd J. Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)] / J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 124. – P. 219906–219901. doi: 10.1063/1.2204597.
15. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *J. Comput. Chem.* – 2006. – Vol. 27. – P. 1787–1799. doi: 10.1002/jcc.20495.
16. Tkatchenko A. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data / A. Tkatchenko, M. Scheffler // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102. – P. 073005. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.073005.
17. Ambrosetti A. Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions / A. Ambrosetti, A. M. Reilly, R. A. DiStasio, A. Tkatchenko // *J. Chem Phys.* – 2014. – Vol. 140. – P. 18A508. doi: 10.1063/1.4865104.
18. Broyden C. G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms: 2. The New Algorithm / C. G. Broyden // *IMA Journal of Applied Mathematics*. – 1970. – Vol. 6, №3. – P. 222. doi: 10.1093/imamat/6.3.222.
19. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms / R. Fletcher // *The Computer Journal*. – 1970. – Vol. 24(3). – P. 23. doi: 10.1093/comjnl/13.3.317.
20. Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means / D. Goldfarb // *Mathematics of Computation*. – 1970. – Vol. 24. – P. 23. doi: 10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6.
21. Shanno D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization / D. F. Shanno // *Mathematics of Computation*. – 1970. – Vol. 24. – P. 647. doi: 10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X.

22. Pepinsky R. $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$: New Room-Temperature Ferroelectric / R. Pepinsky and K. Vedam // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 114. – P. 1217. doi: 10.1103/PhysRev.114.1217.
23. Lim A. R. Investigation of local symmetry in $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ single crystals by ^1H and ^7Li nuclear magnetic resonance / A. R. Lim // *Journal of Molecular Structure* – 2013. – V.1049 – P. 263. doi: 10.1016/j.molstruc.2013.06.050.
24. Tellgren R. A Neutron Diffraction Study of the Ferroelectric Lithium Trihydrogen Selenite, $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ / R. Tellgren and R. Liminga // *J. Solid State Chem.* – 1972. – Vol. 4. – P. 255. doi: 10.1016/0022-4596(72)90114-4.
25. Mohana Rao J. K. Refinement of the Crystal Structure of Ferroelectric Add Lithium Selenite: Position of the Lithium Ion / J. K. Mohana Rao, M. A. Viswamitra // *Acta Cryst.* – 1971. – Vol. B27. – P. 1765. doi: 10.1107/S056774087100476X.
26. Chomnilpan S. Absolute Atomic Arrangement of Ferroelectric Lithium Trihydrogendiselenite / S. Chomnilpan, R. Liminga, R. Tellgren // *Acta Cryst.* – 1979. – Vol. B35. – P. 2692–2695. doi: 10.1107/S0567740879010219.
27. Lehmann M. S. The Hydrogen Bond System in Potassium Trihydrogen Bis-selenite, $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, and in Potassium Trideuterio Bis-selenite $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$, as Determined by Neutron Diffraction / M. S. Lehmann, F. K. Larsen // *Acta Chemica Scandinavica.* – 1971. – Vol. 25. – P. 3859–3871.
28. Straub L. C. Selenous Acid in an Aromatic Framework: Insights Into a Temperature-Sensitive Internal Redox System from the Solid State / L. C. Straub, M. S. Wickleder, B. Rasche // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61, № 8. – P. 3641–3648. doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c03734.
29. Kapustianyk V. Photoelectric phenomena in $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ferroelectric crystals / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, O. Vira, B. Turko, Z. Czaplá // *Opt. Mater.* – to be published.
30. Miyoshi T. Single-Crystal Neutron Structural Analyses of Potassium Dihydrogen Phosphate and Potassium Dideuterium Phosphate / T. Miyoshi, H. Mashiyama, T. Asahi, H. Kimura, Yu. Noda // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2011. – Vol. 80. – P. 044709. doi: 10.1143/JPSJ.80.044709.

References

1. W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961). doi: 10.1063/1.1736034.
2. R. Pepinsky, K. Vedam, *Phys. Rev.* **114**, 1217 (1959). doi: 10.1103/PhysRev.114.1217.
3. K. Vedam, Y. Okaya, and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **119**, 1252 (1960). doi: 10.1103/PhysRev.119.1252.
4. X. Yang, C.-X. Shan, Y.-J. Lu, X.-H. Xie, B.-H. Li, S.-P. Wang, M.-M. Jiang, and D.-Z. Shen, *Opt. Lett.* **41**, 685 (2016). doi: 10.1364/OL.41.000685.
5. A. V. Oli, Z. Li, Y. Chen, and A. Ivaturi, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 14669 (2022). doi: 10.1021/acsaem.2c01560.
6. K.-S. Lee, J. S. Kim, and Y. S. Yu, *J. Korean Phys. Soc.* **42**, S1030 (2003).
7. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, and K. Refson, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005). doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.
8. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990). doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.

9. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
10. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008). doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
11. Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006). doi: 10.1103/PhysRevB.73.235116.
12. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993). doi: 10.1063/1.464913.
13. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988). doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
14. J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006). doi: 10.1063/1.2204597.
15. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006). doi: 10.1002/jcc.20495.
16. A. Tkatchenko and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009). doi: 10.1103/PhysRevLett.102.073005.
17. A. Ambrosetti, A. M. Reilly, R. A. DiStasio, and A. Tkatchenko, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A508 (2014). doi: 10.1063/1.4865104.
18. C. G. Broyden, *IMA J. Appl. Math.* **6**, 222 (1970). doi: 10.1093/imamat/6.3.222.
19. R. Fletcher, *Comput. J.* **13**, 317 (1970). doi: 10.1093/comjnl/13.3.317.
20. D. Goldfarb, *Math. Comp.* **24**, 23 (1970). doi: 10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6.
21. D. F. Shanno, *Math. Comp.* **24**, 647 (1970). doi: 10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X.
22. R. Pepinsky, K. Vedam, *Phys. Rev.* **114**, 1217 (1959). doi: 10.1103/PhysRev.114.1217.
23. A. R. Lim, *J. Mol. Struct.* **1049**, 263 (2013). doi: 10.1016/j.molstruc.2013.06.050.
24. R. Tellgren, R. Liminga, *J. Solid State Chem.* **4**, 255 (1972). doi: 10.1016/0022-4596(72)90114-4.
25. J. K. Mohana Rao, M. A. Viswamitra, *Acta Cryst. B* **27**, 1765 (1971). doi: 10.1107/S056774087100476X.
26. S. Chomnilpan, R. Liminga, and R. Tellgren, *Acta Cryst. B* **35**, 2692 (1979). doi: 10.1107/S0567740879010219.
27. M. S. Lehmann, F. K. Larsen, *Acta Chem. Scand.* **25**, 3859 (1971).
28. L. C. Straub, M. S. Wickleder, B. Rasche, *Inorg. Chem.* **61**, 8, 3641–3648 (2022). doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c03734.
29. V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, O. Vira, B. Turko, Z. Czapla, *Opt. Mater.*, to be published.
30. T. Miyoshi, H. Mashiyama, T. Asahi, H. Kimura, and Yu. Noda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 044709 (2011). doi: 10.1143/JPSJ.80.044709.

Статтю отримано: 14.10.2023

Прийнято до друку: 15.11.2023

Structural and Electronic Properties of the $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ Crystals

M. Onysko, O. Bovgyra, M. Kovalenko, P. Yakibchuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyrylo and Mefodiy Str., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: oleh.bovhyra@lnu.edu.ua*

In this article, theoretical first-principles investigations were conducted on the structural and electronic properties of ferroelectric crystals $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Structural models of the crystal were optimized using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) algorithm. Density functional theory (DFT) calculations were performed using various approximations for exchange-correlation interactions: GGA (PBEsol), GGA (PBE), GGA(WC), and HSE06. Additionally, semi-empirical pairwise dispersion corrections for van der Waals interactions (DFT+D) were considered. The optimized structures were obtained using different approximations for exchange-correlation potentials. GGA(PBE-Grimme) and GGA(WC) approximations yielded results consistent with experimental data, deviating by less than 1%. The electronic band structures, calculated using various exchange-correlation approximations, showed weak dispersion in the k -space, except for lines directed to A and Γ points of the Brillouin zone. The valence band maximum was localized at point A $(-0,5, 0, 0,5)$, while the conduction band minimum was at point E $(-0,5, 0,5, 0,5)$, indicating the compound's indirect bandgap nature. The analysis of calculations using different approximations for the exchange-correlation potential suggests that the fundamental band gap width of the $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ crystal at 0 K is approximately 5.7 eV. Analysis of partial contributions of individual orbitals to the electronic density of states revealed that the valence band states were formed by hybridized p -orbitals of oxygen ions with s - p orbitals of Se ions, while the conduction band states were associated with sp -orbitals of Se ions hybridized with p -orbitals of oxygen ions. Furthermore, the spatial distribution of charge density $\rho(\mathbf{r})$ was visualized, providing insights into the chemical bonding in this crystal. The calculations showed strong hydrogen bonds parallel to the c -plane, perpendicular to the polar direction. The results provided valuable insights into the compound's electronic band structure, charge density distribution, and bonding characteristics, shedding light on its unique ferroelectric properties and potential applications.

Key words: ferroelectric crystal, density functional theory, bandgap, charge density distribution.